

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-193377

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

D06N 3/14

(21)Application number : 2001-391762

(71)Applicant : KOMATSU SEIREN CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.2001

(72)Inventor : SHIMANO YASUNAO
OTA MITSUHARU

(54) SYNTHETIC LEATHER WITH THREE-DIMENSIONAL EFFECT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a synthetic leather having three-dimensional effects, bulky feeling, excellent matted effects and excellent hyperchromic effects.

SOLUTION: This synthetic leather has a urethane resin film having unevenness comprising concave parts and convex parts on the surface, laminated on at least one surface of a base fabric. In at least the convex part, there exists unevenness finer than the above unevenness, and the urethane resin film has many fine pores having $\leq 15 \mu\text{m}$ diameters.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材布帛の少なくとも片面側に、凹部と凸部からなる凹凸を表面に有するウレタン樹脂皮膜が積層し、少なくとも前記凸部には、前記凹凸よりも細かい微細凹凸が形成されているとともに、前記ウレタン樹脂皮膜は、15μm以下の孔径の多数の微細な孔を有する多孔質構造であることを特徴とする合成皮革。

【請求項2】 前記ウレタン樹脂皮膜は、架橋型ウレタン樹脂層のみからなることを特徴とする請求項1に記載の合成皮革。

【請求項3】 前記ウレタン樹脂皮膜は架橋型ウレタン樹脂層と非架橋型ウレタン樹脂層とからなり、前記架橋型ウレタン樹脂層が前記基材布帛側に配置されていることを特徴とする請求項1に記載の合成皮革。

【請求項4】 前記基材布帛は、繊維布帛、または、繊維布帛の少なくとも片面に、ウレタン樹脂溶液が塗布され水中で凝固したスポンジ状ウレタン皮膜を備えたもののいずれかであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の合成皮革。

【請求項5】 基材布帛の少なくとも片面側に、凹部と凸部からなる凹凸を表面に有するウレタン樹脂皮膜が積層し、少なくとも前記凸部には、前記凹凸よりも細かい微細凹凸が形成されているとともに、前記ウレタン樹脂皮膜は多数の微細な孔を有する多孔質構造である合成皮革の製造方法であって、

表面に凹凸が形成された離型基材上に、水溶解性の無機微粒子と2液型ウレタン樹脂とイソシアネート系硬化剤とを含有する分散液を塗布し、2液型ウレタン樹脂膜を形成する工程と、

該2液型ウレタン樹脂膜上に基材布帛を積層する工程と、

前記2液型ウレタン樹脂膜が硬化した後に、前記離型基材を剥離する工程と、

前記硬化した2液型ウレタン樹脂膜から前記無機微粒子を水抽出して、多孔質構造のウレタン樹脂皮膜とする工程とを有することを特徴とする合成皮革の製造方法。

【請求項6】 基材布帛の少なくとも片面側に、凹部と凸部からなる凹凸を表面に有するウレタン樹脂皮膜が積層し、少なくとも前記凸部には、前記凹凸よりも細かい微細凹凸が形成されているとともに、前記ウレタン樹脂皮膜は多数の微細な孔を有する多孔質構造である合成皮革の製造方法であって、

表面に凹凸が形成された離型基材上に、水溶解性の無機微粒子と1液型ウレタン樹脂とを含有する分散液を塗布し、1液型ウレタン樹脂膜を形成する工程と、該1液型ウレタン樹脂膜上に、水溶解性の無機微粒子と2液型ウレタン樹脂とイソシアネート系硬化剤を含有する分散液を塗布し、2液型ウレタン樹脂膜を形成する工

程と、該2液型ウレタン樹脂膜上に基材布帛を積層する工程と、前記2液型ウレタン樹脂膜が硬化した後に、前記離型基材を剥離する工程と、前記1液型ウレタン樹脂膜と硬化した前記2液型ウレタン樹脂膜とから前記無機微粒子を水抽出して、多孔質構造のウレタン樹脂皮膜とする工程とを有することを特徴とする合成皮革の製造方法。

【請求項7】 前記ウレタン樹脂皮膜における凹部と凸部の高低差は、前記無機微粒子が除去される前に比べて2倍以上になっていることを特徴とする請求項5または6に記載の合成皮革の製造方法。

【請求項8】 前記ウレタン樹脂皮膜は、前記無機微粒子が除去される前に対する色差が3以上になっていることを特徴とする請求項5ないし7のいずれかに記載の合成皮革の製造方法。

【請求項9】 前記ウレタン樹脂皮膜の光沢度は、1.5以下であることを特徴とする請求項5ないし8のいずれかに記載の合成皮革の製造方法。

【請求項10】 前記離型基材を剥離する工程よりも後に、前記ウレタン樹脂皮膜の表面に、艶消し用表面処理剤を塗布する工程を有することを特徴とする請求項5ないし9のいずれかに記載の合成皮革の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、衣類、バッグ、靴、装飾小物、インテリア用品、産業資材などに好適に使用される立体感を有する合成皮革とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 合成皮革の製造方法は、その製造工程の違いから、一般に乾式法と湿式法に分類できる。乾式法は、離型紙の上に1液型のウレタン樹脂溶液を塗布、乾燥してウレタン皮膜を形成し、この上に2液型のウレタン接着剤を塗布し、ついで基材となる繊維布帛を貼り合せた後、離型紙を剥離する方法(2層ラミネート法)が一般的である。また、その他に、ウレタン皮膜に接着機能を持たせることで、接着剤を使用せず、直接そのウレタン皮膜と基材とを張り合わせ、離型紙を剥離する方法(1層ラミネート法)もある。

【0003】 一方、湿式法では、繊維布帛にあらかじめウレタン樹脂溶液を塗布し、それを水中で凝固することにより、繊維布帛にスポンジ状ウレタン皮膜が積層したものを形成し、これを基材とする点で乾式法と異なる。その後の工程は乾式法と同様であって、別途離型紙の上に形成されたウレタン皮膜を、基材のスポンジ状ウレタン皮膜側に貼り合わせた後、離型紙を剥離する。また、湿式法の場合でも、貼り合わせにおいて接着剤を使用する2層ラミネート法と、接着剤を使用せず、ウレタン皮

膜に接着機能を持たせておくことで、ウレタン皮膜と基材とを直接張り合わせる1層ラミネート法がある。

【0004】このように合成皮革の製造には湿式法と乾式法とがあり、また、それぞれにおいて1層ラミネート法と2層ラミネート法とがあるが、これらのいずれの方法においても通常離型紙が使用されている。そしてここで離型紙として、例えば、その表面に凹凸のエンボス模様を有するものを使用することによって、得られる合成皮革の表面に凹凸を付与することができる。また、合成皮革の意匠性を高めるために、合成皮革を各種顔料などで着色する方法、着色された表面にグラビア加工を施して皮シボ調の模様を印刷する方法、艶消し用表面処理剤を塗布する方法、表面に滑らかな感触を与えるための処理を行う方法など、さまざまな工夫がなされている。

【0005】合成皮革に意匠性を付与する方法や、さらに機能性を付与する具体的な方法は、種々検討されている。例えば、特開昭63-315675号公報には、繊維布帛の片面に、ウレタン樹脂溶液中のジメチルホルムアミド溶剤が水と置換されて多孔質構造を形成するが、ここで多孔質調節剤を添加することにより、さらに微細な連通孔を形成して、通気性、透湿性を高めることができる。また、ここでは着色を、グラビア加工により行っているので、着色により孔が塞がれることなく、通気性、透湿性を維持することが可能であるとされている。

【0006】また、特開昭63-152482号公報には、熱可塑性樹脂にゼラチンを混入し、加熱発泡させて得られた成型品の表面のスキン層を除去し、ついで熱水処理してゼラチンを抽出することにより、該成型品の表面を多孔質構造にして、環境に応じて調湿し得る通気性、透湿機能を有する合成皮革の製造法が記載されている。

【0007】一方、特開平06-330474号公報（特許第3142103号）には、まず、ウレタンを含浸させたナイロン極細繊維からなる不織布の表面に、シボ模様を有する離型紙の上に易抽出性の微粒子としてアンモニア変性した無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体粒子を含む1液型のエーテル系ウレタン樹脂溶液を2層に塗布したものを貼り合わせ、ついで、熱水を使用して、微粒子を抽出することによって、20μm以下の連通した多孔質を形成し、柔軟で、意匠性の高い人工皮革を得る方法が記載されている。

【0008】さらに、柔軟で、通気性や透湿性も備えた高級な外観の合成皮革を製造することを目的とした半銀

付状の外観を有する合成皮革について、特開平07-268781号公報（特許第3147324号）に開示されている。ここでは例えば、ウレタンを含浸させたナイロン不織布に対して、易抽出性の微粒子として、アンモニア変性した無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体を含む1液型のエーテル系ウレタン樹脂をグラビアを用いて2層に塗布した後、微粒子を熱水で抽出して、0.5~5μmの連通した多孔質を形成する方法で合成皮革を製造している。

10 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの公報に開示された方法では、いずれも通気性、透湿性、柔軟性などの性能を備えた合成皮革を製造することは一応可能であっても、立体感、ボリューム感、艶消し効果、濃色効果などは不十分であって、十分な意匠性を備えた合成皮革は得られなかった。

【0010】本発明はこのような現状に鑑みてなされたもので、立体感とボリューム感を有するとともに、艶消し効果を備え、さらに、着色された場合における濃色効果も良好な意匠性に富む合成皮革とその製造方法を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の合成皮革は、基材布帛の少なくとも片面側に、凹部と凸部からなる凹凸を表面に有するウレタン樹脂皮膜が積層し、少なくとも前記凸部には、前記凹凸よりも細かい微細凹凸が形成されているとともに、前記ウレタン樹脂皮膜は、1.5μm以下の孔径の多数の微細な孔を有する多孔質構造であることを特徴とする。前記ウレタン樹脂皮膜は、架橋型ウレタン樹脂層のみからなるものであることが好ましい。または、前記ウレタン樹脂皮膜は架橋型ウレタン樹脂層と非架橋型ウレタン樹脂層とからなり、前記架橋型ウレタン樹脂層が前記基材布帛側に配置されていることが好ましい。前記基材布帛は、繊維布帛、または、繊維布帛の少なくとも片面に、ウレタン樹脂溶液が塗布され水中で凝固したスポンジ状ウレタン皮膜を備えたもののいずれかであることが好ましい。

【0012】本発明の合成皮革の製造方法は、基材布帛の少なくとも片面側に、凹部と凸部からなる凹凸を表面に有するウレタン樹脂皮膜が積層し、少なくとも前記凸部には、前記凹凸よりも細かい微細凹凸が形成されているとともに、前記ウレタン樹脂皮膜は多数の微細な孔を有する多孔質構造である合成皮革の製造方法であって、表面に凹凸が形成された離型基材上に、水溶性の無機微粒子と2液型ウレタン樹脂とイソシアネート系硬化剤とを含有する分散液を塗布し、2液型ウレタン樹脂膜を形成する工程と、該2液型ウレタン樹脂膜上に基材布帛を積層する工程と、前記2液型ウレタン樹脂膜が硬化した後に、前記離型基材を剥離する工程と、前記硬化した2液型ウレタン樹脂膜から前記無機微粒子を水抽出し

て、多孔質構造のウレタン樹脂皮膜とする工程とを有する。

【0013】または、本発明の合成皮革の製造方法は、基材布帛の少なくとも片面側に、凹部と凸部からなる凹凸を表面に有するウレタン樹脂皮膜が積層し、少なくとも前記凸部には、前記凹凸よりも細かい微細凹凸が形成されているとともに、前記ウレタン樹脂皮膜は多数の微細な孔を有する多孔質構造である合成皮革の製造方法であって、表面に凹凸が形成された離型基材上に、水溶解性の無機微粒子と1液型ウレタン樹脂とを含有する分散液を塗布し、1液型ウレタン樹脂膜を形成する工程と、該1液型ウレタン樹脂膜上に、水溶解性の無機微粒子と2液型ウレタン樹脂とイソシアネート系硬化剤を含有する分散液を塗布し、2液型ウレタン樹脂膜を形成する工程と、該2液型ウレタン樹脂膜上に基材布帛を積層する工程と、前記2液型ウレタン樹脂膜が硬化した後に、前記離型基材を剥離する工程と、前記1液型ウレタン樹脂膜と硬化した前記2液型ウレタン樹脂膜とから前記無機微粒子を水抽出して、多孔質構造のウレタン樹脂皮膜とする工程とを有することを特徴とする。

【0014】前記ウレタン樹脂皮膜における凹部と凸部の高低差は、前記無機微粒子が除去される前に比べて2倍以上になっていることが好ましい。また、前記ウレタン樹脂皮膜は、前記無機微粒子が除去される前に対する色差が3以上になっていることが好ましい。また、前記ウレタン樹脂皮膜の光沢度は、1.5以下であることが好ましい。また、本発明の合成皮革の製造方法は、前記離型基材を剥離する工程よりも後に、前記ウレタン樹脂皮膜の表面に、艶消し用表面処理剤を塗布する工程を有していてもよい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。図1は、本発明の合成皮革10の一実施形態である1層ラミネートタイプの合成皮革10を説明するために、その断面構造を概念的に示すものである。この合成皮革10は、凹部13と凸部14からなる凹凸を表面に有するウレタン樹脂皮膜12が基材布帛11の片面側に積層したものであって、このウレタン樹脂皮膜12は、15μm以下の孔径の多数の微細な孔15を有することとともに、その表面の主に凸部14には、より細かい微細凹凸(ミクロクレーター)が形成されている。

【0016】ここでウレタン樹脂皮膜12の有する孔15の孔径が15μmを超えるものであると、得られる合成皮革10の表面に大きな孔が開いて欠点となったり、膜強度が弱くなり好ましくない。好ましい孔径は1~15μmである。例えば、詳しくは後述するが、使用する水溶解性の無機微粒子が100μm以上の場合は、ウレタン樹脂皮膜12の表面に欠点に見える大きな孔ができてしまう。なお、ここで言う孔径とは、各孔15における最大孔径である。ウレタン樹脂皮膜12の表

面に形成された凹部13と凸部14の高低差は特に限定されるものではなく、離型基材の種類の選択や、使用するウレタン樹脂と水溶解性の無機微粒子の割合、配合樹脂溶液(分散液)の塗布量などにより任意に設定できるが、例えば、60~250μmであれば、優れた立体感とボリューム感とを有する。

【0017】また、ウレタン樹脂皮膜12の主に凸部14に形成されている微細凹凸は、凹部13と凸部14からなる凹凸よりも細かいものであってその大きさには特に制限はない。このような大きさの微細凹凸が少なくとも凸部14に形成されていると、得られる合成皮革10は一層立体感とボリューム感を有するとともに、表面が艶消し効果による高級感を備えたものとなる。また、このウレタン樹脂皮膜12には、公知の着色剤が分散、あるいは、溶解して、所望の色に着色されていてもよく、その場合には微細凹凸により、濃色効果も発現するものとなる。

【0018】合成皮革10に使用される基材布帛11としては特に制限はなく、合成繊維、天然繊維、人造繊維およびその混合物などからなる織物、ニット(編物)、不織布などの繊維布帛が使用できる。好適な具体的な例としては、ナイロンの細デニール繊維からなるニットや織物、ナイロンとレーヨンからなる起毛トリコット、レーヨン100%からなる織物、ナイロンやポリエチルからなる割綫型のマイクロファイバーから構成される織物やニット、ポリエチルやナイロンのマイクロファイバーからなる不織布にウレタン樹脂を含浸させた人工皮革基布などが挙げられる。また、さらに基材布帛11としては、これら例示した繊維布帛の少なくとも片面に、ウレタン樹脂溶液が塗布され、水中で凝固した、いわゆる湿式法で形成されたスポンジ状ウレタン皮膜を備えたものも使用できる。

【0019】また、この例のウレタン樹脂皮膜12は、3次元に架橋した架橋型ウレタン樹脂層12aのみからなっていて、この層が基材布帛11と直に接している。この架橋型ウレタン樹脂層12aは、2液型ウレタン樹脂、すなわち、イソシアネート系硬化剤と反応可能な水酸基を有する低分子量ウレタン樹脂が、イソシアネート系硬化剤によって架橋、硬化され3次元架橋構造となつたものであって、鎖延長剤は使用されていないものである。また、図1のように、ウレタン樹脂皮膜12が架橋型ウレタン樹脂層12aのみからなる場合、ウレタン樹脂皮膜12の厚さは凹部13と凸部14とで異なり、また、凸部14の厚さ、凹部13の厚さはは使用する離型基材の種類により異なる。

【0020】2液型ウレタン樹脂は、例えば、平均分子量500~2500程度のポリマージオール、例えばポリエチルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエチル・エーテルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどから選ばれた少なく

とも1種類のジオールと、有機ポリイソシアネート、例えば芳香族ジイソシアネート、芳香族トライソシアネート、脂環族ジイソシアネートなどから選ばれた少なくとも1種類以上の有機ポリイソシアネートとから得られる平均分子量10000~40000程度のものであって、2液型ウレタン樹脂として40~70質量%の溶液として市販されているものが利用できる。

【0021】また、この2液型ウレタン樹脂とともに使用されるイソシアネート系硬化剤としては、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルジイソシアネートなどのアダクト体、ビュレット体、シアヌレート3量体などが使用できる。また、これらイソシアネート系硬化剤を使用する時には、その反応を促進するために、有機錫とアミンの複合触媒などのウレタン用反応触媒を併用してもよい。

【0022】図1に示したような合成皮革10によれば、基材布帛11の少なくとも片面側に、凹部13と凸部14からなる凹凸を表面に有するウレタン樹脂皮膜12が積層し、少なくとも凸部14には、前記凹凸よりも細かい微細凹凸が形成されているとともに、ウレタン樹脂皮膜12は、15μm以下の孔径の多数の微細な孔15を有している。したがって、卓越した立体感、ボリューム感を有するとともに、その表面は艶消し効果を備えている。また、ウレタン樹脂皮膜12が着色されている場合には、優れた濃色効果をも発現し、より商品価値の高いものとなる。また、図1の例においては、ウレタン樹脂皮膜12が特に架橋型ウレタン樹脂層12aから形成されているので、より一層、立体感、ボリューム感を有し、また、このような立体感、ボリューム感がヘタらず、長期間持続する。

【0023】なお、本発明の合成皮革10としては、図1のように、ウレタン樹脂皮膜12が、基材布帛11の片面側だけに積層したものに限らず、基材布帛11の両面側に積層したものであってもよい。

【0024】さらに、ウレタン樹脂皮膜12は、架橋型ウレタン樹脂層12aのみからなるものに限定されず、例えば図2に示すように、架橋型ウレタン樹脂層12aと、架橋していない線状の非架橋型ウレタン樹脂層12bとから形成された2層構造(2層ラミネートタイプ)のものであってもよい。この場合には、架橋型ウレタン樹脂層12aが基材布帛11と接して接着剤としても機能し、非架橋型ウレタン樹脂層12bが表面側に配置される。なお、ウレタン樹脂皮膜12は3層以上の多層構造であってもよい。

【0025】非架橋型ウレタン樹脂層12bに使用されるウレタン樹脂は1液型ウレタン樹脂であって、ジオールおよび有機ポリイソシアネートと、水酸基やアミノ基などの活性水素原子を少なくとも2個以上有する低分子化合物を、鎖延長剤を使用して反応させて得られる熱可塑性のものである。このようなウレタン樹脂は約30質

量%程度の1液型ウレタン樹脂溶液として市販されているものが利用できる。なお、ジオールおよび有機ポリイソシアネートとしては、2液型ウレタン樹脂について上記に例示したものと同様のものを使用できる。

【0026】このような図2の例の合成皮革10も、図1の例の合成皮革10と同様に、卓越した立体感、ボリューム感を有するとともに、少なくとも凸部14に形成された微細凹凸に起因する艶消し効果を備えている。また、ウレタン樹脂皮膜12が着色されている場合には優れた濃色効果をも発現し、より商品価値の高いものとなる。また、図2の例のウレタン樹脂皮膜12も、非架橋型ウレタン樹脂層12bだけでなく、架橋型ウレタン樹脂層12aを備えて構成されているので、より一層、立体感、ボリューム感を有し、また、このような立体感、ボリューム感がヘタらず、長期間持続する。

【0027】このように本発明の合成皮革10としては、図1のような1層ラミネートタイプのものや、図2のような2層ラミネートタイプのものが例示できるが、後述するように水溶解性の無機微粒子を抽出することにより、膨張した皮膜の状態を保持しやすいという点では、1層ラミネートタイプのものがより好適である。

【0028】次に、ウレタン樹脂皮膜12が架橋型ウレタン樹脂層12aからなる図1の例の1層ラミネートタイプの合成皮革10を製造する具体的な方法について説明する。まず、皮シボ調エンボス離型紙などの、表面に凹凸が形成された離型基材を用意する。そして、水溶解性の無機微粒子と、2液型ウレタン樹脂と、イソシアネート系硬化剤と、必要に応じて着色剤やウレタン用反応触媒を含有する分散液を調製し、これを離型基材の上に塗布して、2液型ウレタン樹脂膜を形成する。

【0029】ここで使用される水溶解性の無機微粒子としては、無水硫酸ナトリウム(無水芒硝)、硫酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの粒子を挙げることができるが、吸湿性の少ないものが好ましく、特に無水硫酸ナトリウムを使用すると、得られる合成皮革が立体感、ボリューム感に特に優れ、艶消し効果、濃色効果も一層備えたものとなるため好ましい。また、無機微粒子の粒子径には特に制限はないが、後にこの無機微粒子が水抽出され、除去されることによりウレタン樹脂皮膜に多数の微細な孔15が形成され、多孔質構造となるので、形成する微細な孔の大きさに応じて、無機微粒子の粒子径を適宜設定することが好ましい。例えば、図1のように孔径が15μm以下の微細な孔14を形成する場合には、無機微粒子として、20μm以下、好ましくは10μm以下の無機微粒子を使用する。

【0030】なお、これらの無機微粒子の粒子径を調整するためには、市販品を乾式粉碎するか、または溶剤に分散した後、ビーズミルなどを用いて湿式粉碎する。また、分散液に使用する溶剤としては、通常、トルエン、

ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどの有機溶剤やこれらの混合物が例示できる。

【0031】また、水溶解性の無機微粒子と、2液型ウレタン樹脂と、イソシアネート系硬化剤と、溶剤と、必要に応じて着色剤やウレタン反応用触媒を含有する分散液を調製するには、例えば、固体分40～70質量%程度の濃度で市販されている2液型のウレタン樹脂溶液に、イソシアネート系硬化剤、溶剤、無水硫酸ナトリウムなどの水溶解性の無機微粒子を加え、必要に応じて着色剤やウレタン用反応触媒を加える。この際、これらの配合割合は、固体分40～70質量%程度の濃度の2液型のウレタン樹脂溶液100質量部に対して、イソシアネート系硬化剤5～15質量部程度、溶剤10～50質量部程度、水溶解性の無機微粒子5～50質量部程度である。着色剤やウレタン反応用触媒の使用量は適宜調整可能である。

【0032】ついで、こうして離型基材上に塗布された2液型ウレタン樹脂膜上に、基材布帛11を積層する工程を行う。ここで、基材布帛11を積層する方法としては、2液型ウレタン樹脂膜が乾燥した後に基材布帛11を熱圧着して積層する方法（ドライラミネート法）や、2液型ウレタン樹脂膜が乾燥する前に基材布帛11を貼り合わせる方法（ウェットラミネート法）がある。熱圧着する場合には、100～130°C程度に加熱された熱ロールなどを使用して、0.1～0.5Pa程度の圧力を用いて行う。また、ここで使用する基材布帛11としては、すでに上述したように、繊維からなる織物、ニット、不織布などの繊維布帛や、繊維布帛に湿式法によりスponジ状ウレタン皮膜が形成されたものも使用できる。繊維布帛の少なくとも片面にスponジ状ウレタン皮膜が形成されたものを使用する場合には、このスponジ状ウレタン皮膜が2層型ウレタン樹脂膜と接触するように配することが好ましい。

【0033】ついで、2液型ウレタン樹脂膜が架橋して硬化した後に、離型基材を剥離する工程を行って、無機微粒子を含有する状態の架橋型ウレタン樹脂層が基材布帛11上に形成された積層体を得る。なお、2液型ウレタン樹脂膜を硬化させるためには、通常、室温で16～72時間程度放置すればよい。ここで得られた積層体の一例を図3に示す。図3は積層体の断面の電子顕微鏡写真であって、積層体の表面には、離型基材の凹凸が転写され、離型基材が元々有する凹凸と同じ程度の緩やかな凹凸が形成された厚さ30μm程度のウレタン樹脂皮膜が形成されている。このウレタン樹脂皮膜は硬化した2液型ウレタン樹脂、すなわち架橋型ウレタン樹脂からなり、無機微粒子として無水硫酸ナトリウムを含有しているものである。図3中、このウレタン樹脂皮膜よりも下方のスponジ状の部分は、基材布帛の一部分である、湿式法で形成されたスponジ状ウレタン皮膜である。

【0034】ついで、得られた積層体を水中に浸漬する

方法などで、硬化した2液型ウレタン樹脂膜中に含まれる水溶解性の無機微粒子を水中に抽出して除去した後、乾燥することにより、凹部13と凸部14からなる凹凸を表面に有し、多数の微細な孔15を有する多孔質構造であって、また、凹部13と凸部14には微細凹凸が形成されているウレタン樹脂皮膜12が基材布帛11上に形成された図1の合成皮革10が得られる。

【0035】ここで、水溶解性の無機微粒子を水中に抽出する具体的な方法には特に制限はないが、例えば、液流型染色機やワッシャー型染色機などの染色機内に水を入れ、この水中に、積層体を浸漬することが好ましい。この際、水温は50～100°C程度、浸漬時間は数10分から1時間程度である。水中から積層体を取り出した後には、テンターモード、シェリンクモード、タンブラー型などの公知の乾燥機を使用して130°C以下でこれを乾燥する。そして、さらに、仕上げセットを施して、合成皮革10の品質を向上させてもよい。

【0036】なお、離型基材を剥離する工程よりも後に、形成されたウレタン樹脂皮膜12の表面に、シリカなどの粒子とウレタン樹脂とさらに必要に応じてシリコン樹脂などが配合された艶消し用表面処理剤やヌメリ処理剤などの処理剤を、グラビアなどで塗布してもよい。

【0037】図4に、こうして得られた合成皮革の断面の電子顕微鏡写真を示す。この図4と図3とを比較することにより明らかのように、最終的に得られた合成皮革におけるウレタン樹脂皮膜は、無機微粒子である無水硫酸ナトリウムを水抽出する前に比べて体積が膨張しているとともに、その表面の凹部と凸部の高低差が2倍以上に増大し、立体感、ボリューム感に非常に優れたものとなっている。すなわち、ウレタン樹脂皮膜は、無機微粒子を水抽出することにより多孔質構造となるだけでなく、体積が膨張するとともに、離型基材が元々有していた凹凸の高低差よりも2倍以上の高低差を有するものになる。なお、無機微粒子の水抽出によってウレタン樹脂皮膜の体積は極端に増加した後、その後の乾燥によって収縮し、ウレタン樹脂皮膜に弛みを生じ、主に凸部にミクロクレーター状の微細凹凸が形成される。しかしながら、図4に示すように、水抽出し、乾燥した後であっても、ウレタン樹脂皮膜は無機微粒子を抽出する前に比べて体積が膨張していて、かつ、その表面の凹部と凸部の高低差は抽出前の2倍以上を維持し、優れた立体感、ボリューム感を有している。このように、無機微粒子を水抽出し、乾燥した後においても、合成皮革の立体感、ボリューム感が優れ、持続するという卓越した効果は、ウレタン樹脂皮膜が少なくとも架橋型ウレタン樹脂層を備え、無機微粒子として無水硫酸ナトリウムを使用する場合に特に顕著である。なお、ここで高低差とは、最も高い凸部の高さと最も低い凹部との差である。

【0038】さらに、図4から、最終的に得られたウレタン樹脂皮膜の凸部と凹部には、微細凹凸（ミクロクレ

ーター)が形成されていることがわかる。これは、無機微粒子が抽出されたことと、上述したような体積の膨張と、乾燥時における収縮との複合効果によるものであって、このような微細凹凸がウレタン樹脂皮膜の凸部に形成されていることによって、上記のような高低差のある凹凸による卓越した立体感、ボリューム感に加え、優れた艶消し効果が発現する。具体的には、艶消し用表面処理剤などを使用しなくても、得られる合成皮革の表面のウレタン樹脂皮膜のJIS K 5400による光沢度は、1.5以下となる。

【0039】さらに、ウレタン樹脂皮膜が着色されている場合には、優れた濃色効果をも備え、より商品価値の高いものとなる。具体的には、得られたウレタン樹脂皮膜は、無機微粒子が除去される前に対するJIS Z 8722による色差が3以上となり、濃色化する。また、このような効果は、特に、黒、茶などの濃色で顕著であり、合成皮革に高級感を付与することができる。

【0040】次に、図2に示すような、ウレタン樹脂皮膜12が架橋型ウレタン樹脂層12aと、非架橋型ウレタン樹脂皮膜12bとを有する2層構造からなるものを製造する場合について説明する。まず、水溶解性の無機微粒子と1液型ウレタン樹脂とを含有する分散液を調製し、これを、表面に凹凸が形成された離型基材上に塗布、乾燥し、1液型ウレタン樹脂膜を形成する。ついで、この上に、水溶解性の無機微粒子と2液型ウレタン樹脂とイソシアネート系硬化剤とを含有する分散液を塗布し、2液型ウレタン樹脂膜を形成する。

【0041】ここで、1液型ウレタン樹脂膜を形成する際には、例えば、固形分30質量%程度の濃度で市販されている非架橋構造の熱可塑性ウレタン樹脂溶液、すなわち1液型ウレタン樹脂溶液にさらに溶剤を加え、ついで、無水硫酸ナトリウムなどの水溶解性の無機微粒子を加え、必要に応じて顔料などの着色剤を加えた分散液を使用する。この際、これらの配合割合は、固形分30質量%程度の1液型ウレタン樹脂溶液100質量部に対して、溶剤10~60質量部、無機微粒子5~50質量部程度である。ここで使用される溶剤としては、すでに例示した2液型ウレタン樹脂膜の形成に使用される有機溶剤と同じものを適宜使用できる。

【0042】その後の工程は、上述した図1の形態の合成皮革を製造する場合と同じであって、2液型ウレタン樹脂膜上に基材布帛をドライラミネート法またはウェットラミネート法により積層し、2液型ウレタン樹脂膜が硬化した後に、離型基材を剥離する。こうして得られた積層体を、液流型染色機やワッシャー型染色機などの染色機を使用して水中に浸漬する方法などで、1液型ウレタン樹脂膜および硬化した2液型ウレタン樹脂膜中に含まれる水溶解性の無機微粒子を抽出、除去する。このようにして、凹部13と凸部14からなる凹凸を表面に有し、多数の微細な孔15を有する多孔質構造であって、

また、主に凸部14により細かい微細凹凸が形成されているウレタン樹脂皮膜12が基材布帛11上に形成された合成皮革10を得ることができる。そして、図1の場合と同様に、無機微粒子の水抽出前に対して、凹部13と凸部14の高低差は2倍以上、色差は3以上になる。また、光沢度は1.5以下となるなに、この場合においても、離型基材を剥離する工程よりも後に、形成されたウレタン樹脂皮膜12の表面に、艶消し用表面処理剤やヌメリ処理剤などの表面処理剤を塗布してもよい。

10 【0043】以上説明したようにこのような製造方法によれば、従来の合成皮革10では得られなかった立体感、ボリューム感、濃色効果、艶消し効果を兼ね備えた高級感のある合成皮革10を製造することができる。また、このような製造方法によりこのような優れた合成皮革10が得られる詳細な理由については明らかではないが、微粒子としてポリビニルアルコール、溶解性ゼラチン、多糖類のガム類などに代表される有機高分子製の水溶解性微粒子を使用した場合では、抽出性が不十分となりやすく、得られる合成皮革の凹凸の高低差は小さく、立体感、ボリューム感が劣る上、濃色効果や艶消し効果もほとんど発現されない。すなわち、エンボス離型紙のような表面に凹凸を有する離型基材を使用した上で、微粒子として水溶解性の無機微粒子、特に無水硫酸ナトリウムを使用することによって、立体感、ボリューム感に優れる上、濃色効果や艶消し効果も十分に発現する高級感のある合成皮革を製造できる。

20 【0044】また、ウレタン樹脂皮膜12として、少なくとも2液型ウレタン樹脂を使用して形成される架橋型ウレタン樹脂層12aを備えることによって、無機微粒子を水抽出して得られたウレタン樹脂皮膜12の表面は、より大きな高低差のある凹凸を有し、立体感、ボリューム感を備えたものとなるうえ、形成された多孔質構造が、水抽出後の乾燥の熱や、時間の経過によってもへたりにくく、このような立体感、ボリューム感が持続する。また、同時に優れた濃色効果や艶消し効果も持続する。すなわち、好ましくは、ウレタン樹脂皮膜12として少なくとも架橋型ウレタン樹脂層12aを備えることによって、立体感とボリューム感とが長時間持続し、艶消し効果と濃色効果を兼ね備えた意匠性に優れた合成皮革10が製造できる。このようにして得られた合成皮革10の用途には特に制限はなく、衣類、ゴルフ手袋などのスポーツ用小物、バッグ、靴、装飾小物、インテリア用品、産業資材などに好適に使用できる。

30 【0045】
【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。

40 【評価方法】各実施例、比較例で得られた合成皮革の評価を以下の方法で行った。

(1) 色差

50 JIS Z 8722により、無機微粒子を抽出する前

と、抽出後のウレタン樹脂皮膜の色の測定をそれぞれ行い、抽出前のウレタン樹脂皮膜に対する抽出後のウレタン樹脂皮膜の色差を求めた。表示はCIE1976L*a*b*色差により行った。

(2) ウレタン樹脂皮膜表面の凹凸の高低差の測定

コムス株式会社製の高速3次元形状計測システムEMS 98AD-3Dを使用して、無機微粒子を抽出する前のウレタン樹脂皮膜における最も高い凸部の高さと最も低い凹部の高さとの差を求め、これを高低差とした。同様にして、無機微粒子を抽出した後のウレタン樹脂皮膜における最も高い凸部の高さと最も低い凹部の高さとの差*

クリスピオンMP105

(大日本インキ化学工業(株)製、ウレタン樹脂30%ジメチルホルムアミド溶液)

クリスピオンMP145

(大日本インキ化学工業(株)製、ウレタン樹脂30%ジメチルホルムアミド溶液)

ジメチルホルムアミド

80部

ペレックスOTP(花王(株)製)

20部

クリスピオンアシスターSD7(大日本インキ化学工業(株)製)

140部

ダイラック・ブラックL5442(大日本インキ化学工業(株)製)

1部

ダイラック・ブラックL5442(大日本インキ化学工業(株)製)

2部

ダイラック・ブラックL5442(大日本インキ化学工業(株)製)

5部

【0047】グレー色に染色された強力レーヨンからなる平織物(目付け150g/m²)に水を含浸させた後、マングルロールで絞り、上記で得られたコーティング溶液をナイフォーパーロールコーティングして、0.14~0.16mmの厚みでコーティングした。これを水中に導き、2分間凝固させた後、50℃の湯で5*

クリスピオンTA445

100部

(大日本インキ化学工業(株)製、2液型ウレタン樹脂)

40部

ジメチルホルムアミド

40部

無水硫酸ナトリウム(平均粒子径6μm)

12部

コロネートHL

10部

(日本ボリウレタン(株)製、イソシアネート硬化剤)

1部

配合顔料ブラウン色

1部

H12-15

(大日精化(株)製、イソシアネート硬化触媒)

【0049】このウレタン樹脂溶液を、エンボス離型紙AR134SG(旭ロール(株)製)の上に0.1mmの厚みで全面塗布し、120℃で乾燥した。この上に上記で得られた基材布帛のスポンジ状ウレタン皮膜側を積層し、120℃の熱ロールで0.4Paの圧力で熱圧着した。ついで、これを60℃で24時間放置して、硬化反応を完了させた後、離型紙を剥離して、スポンジ状ウレタン皮膜を有する基材布帛の上に、表面に凹凸(皮シボ模様)が形成されたウレタン樹脂皮膜を有する積層体を得た。ついで、ウレタン樹脂皮膜の表面に対してCF205マット(特殊色料(株)製、艶消し剤)を125メッシュのグラビアロールで塗布して乾燥した。ついで、この積層体を液流型染色機に投入して80℃の湯水

*を求め、これを高低差とした。

(3) 光沢の測定

JIS K 5400により、無機微粒子を抽出する前のウレタン樹脂皮膜と、抽出後の多孔質ウレタン樹脂皮膜の60度鏡面光沢度をそれぞれ測定した。

【0046】以下に、実施例および比較例を挙げ、本発明をさらに説明する。なお、例中の部は質量部を、%は質量%を示す。

【実施例1】次の樹脂組成からなるコーティング溶液を調製した。

クリスピオンMP105

(大日本インキ化学工業(株)製、ウレタン樹脂30%ジメチルホルムアミド溶液)

クリスピオンMP145

(大日本インキ化学工業(株)製、ウレタン樹脂30%ジメチルホルムアミド溶液)

ジメチルホルムアミド

ペレックスOTP(花王(株)製)

クリスピオンアシスターSD7(大日本インキ化学工業(株)製)

ダイラック・ブラックL5442(大日本インキ化学工業(株)製)

評価した結果を表1に示す。さらに、無水硫酸ナトリウムを水抽出する前の状態の積層体の断面高さと、積層体から無水硫酸ナトリウムを水抽出して得られた合成皮革の断面高さを、それぞれ測定した結果を図5および6の*

* グラフに示す。横軸は積層体および合成皮革における測定長さである。

【0051】

【表1】

	無水硫酸ナトリウムの抽出前	無水硫酸ナトリウムの抽出後
色濃度 L	28.60	22.85
a	2.82	4.21
b	3.15	4.56
色差 ΔE		6.08
光沢度	4.2	0.8
表面凹凸の高低差	53 μm	110 μm
外観品位	扁平でふくらみがなく、硬く色も淡い	立体感に優れ、柔軟で色が濃く、艶が消えて、高い品位

【0052】【比較例1】ウレタン樹脂溶液として、無水硫酸ナトリウムを含まない以外は実施例1と同様の組成のものを調製し、これを使用した以外は、実施例1と同様にして合成皮革を製造した。また、実施例1と実施条件を揃えるために、液流型染色機による湯水処理を行った。得られた合成皮革は柔軟ではあったが、実施例1のものに比較すると、立体感に劣り、色が淡く、艶消し感もなかった。すなわち、形成されたウレタン樹脂皮膜の表面の凹部と凸部からなる凹凸の高低差は50 μm程度

※度であり、エンボス離型紙が元々有していた高低差と同程度であった。また、色差、光沢度もそれぞれ0.5、4.0であった。

【0053】【実施例2】ポリエステル/ナイロン(6.5/3.5)からなる分割型繊維(（株）クラレ製、ランブ糸)で100デニール/48フィラメントの糸を使用し、28ゲージでスムース組織に編んだものを分散染料でグレー色に染色し、これを基材布帛とした。一方、次の組成からなるウレタン樹脂溶液を調合した。

クリスピオンTA465	100部
(大日本インキ化学工業(株)製、2液型ウレタン樹脂)	
ジメチルホルムアミド	30部
無水硫酸ナトリウム	3.0部
(平均粒子径6ミクロン)	
コロネートHL	12部
(日本ポリウレタン(株)製、イソシアネート硬化剤)	
ダイラック・ブラックWT1311K	15部
(大日本インキ化学工業(株)製、顔料)	
H1215	1部
(大日精化(株)製、イソシアネート硬化触媒)	

【0054】このウレタン樹脂溶液を、エンボス離型紙AR168SG(旭ロール(株)製)の上に0.1mmの厚みで全面塗布し、120°Cで乾燥した。この上に上記で得られた基材布帛を積層し、120°Cの熱ロールで0.4Paの圧力で熱圧着した。ついで、これを60°Cで24時間放置して、硬化反応を完了させた後、離型紙を剥離して、基材布帛の上に、凹凸(皮シボ模様)が露出面側に形成されたウレタン樹脂皮膜を有する積層体を得た。ついで、このウレタン樹脂皮膜の表面に対してU956(セイコー化成(株)製、艶消し剤)を125メッシュのグリビアロールで塗布して乾燥した。ついで、この積層体を液流型染色機に投入して80°Cの湯水中において40分間処理して、ウレタン樹脂皮膜に含まれる

無水硫酸ナトリウムを抽出して除去した。ついで、これをタンブラー型乾燥機を使用して、100°Cで30分間乾燥して合成皮革を得た。得られた合成皮革は、極めて柔軟な風合いであり、また、表面の凸部が膨らんで立体感に優れ、濃いブラックであり、艶が消え、商品価値の高いものであった。また、得られた合成皮革の電子顕微鏡観察したところ、無水硫酸ナトリウムが抽出されたことによって、ウレタン樹脂皮膜の主に凸部に微細凹凸が観察され、ウレタン樹脂皮膜の断面には孔径15 μm以下の孔が多数観察された。また、実施例1と同様に、上述した評価方法で評価した結果を表2に示す。

【0055】
【表2】

	無水硫酸ナトリウムの抽出前	無水硫酸ナトリウムの抽出後
色濃度 L	25.09	21.08
	0.20	-0.04
	0.57	-0.16
色差 ΔE		4.08
光沢度	4.0	0.9
表面凹凸の高低差	48 μm	105 μm
外観品位	扁平でふくらみがなく、硬く、色も淡い	立体感に優れ、柔軟で色が濃く、艶が消え、高い品位

【0056】[比較例2] ウレタン樹脂溶液に、無水硫酸ナトリウムの代わりに、30質量部のPVA117(（株）クラレ製、ポリビニルアルコールを平均粒子径6ミクロンに粉碎)を使用した以外は実施例2と同様の組成のものを調製した。これを使用した以外は、実施例2と同様にして合成皮革を製造した。得られた合成皮革はPVAの抽出不十分のためか、凹凸の凸部のふくらみに欠け、扁平であった。また色の濃色性や艶消し効果も*

ラックスキンU2960

(セイコー化成(株)製、1液型ウレタン樹脂)

トルエン

30部

ジメチルホルムアミド

20部

無水硫酸ナトリウム

15部

ダイラックブラック1311K

10部

(大日本インキ化学工業(株)製、顔料)

【0058】また、次の組成のウレタン樹脂溶液(B)※※を用意した。

KS450

100部

(大日本インキ化学工業(株)製、2液型ウレタン樹脂、固形分40%)

トルエン

10部

ジメチルホルムアミド

20部

無水硫酸ナトリウム

5部

バイヒジュールVPLS2319

6部

(住友バイエルウレタン(株)製、イソシアネート硬化剤)

6部

コロネットHL

1部

(日本ボリウレタン(株)製、イソシアネート硬化剤)

H1215

1部

(大日精化(株)製、イソシアネート硬化触媒)

【0059】上記で得られたウレタン樹脂溶液(A)をコンマコーテーを使用し、エンボス離型紙AR134S40G(旭ロール(株)製)上に0.1mmの厚みで全面塗布し、120°Cで乾燥した。ついで、上述のウレタン樹脂溶液(B)を、さらに0.1mmの厚みで全面塗布した後、120°Cで乾燥した。この上に基材布帛を積層し、120°Cの熱ロールで0.4Paの圧力で熱圧着した。ついで、これを60°Cで24時間放置して、ウレタン樹脂溶液(B)の塗膜の硬化反応を完了させた後、離型紙を剥離して、基材布帛の上に、凹凸(皮シボ模様)が露出面側に形成されたウレタン樹脂皮膜を有する積層体を得た。ついで、このウレタン樹脂皮膜の表面に対し

*認められなかった。すなわち、形成されたウレタン樹脂皮膜の表面の凹部と凸部からなる凹凸の高低差は50 μm 程度であり、エンボス離型紙が元々有していた高低差と同程度であった。また、色差、光沢度もそれぞれ0.7、3.5であった。

【0057】[実施例3] レーヨン100%からなる平織物を基材布帛として使用した。一方、次の組成のウレタン樹脂溶液(A)を用意した。

100部

てU956(セイコー化成(株)製、艶消し剤)を125メッシュのグラビアロールで塗布して乾燥した。ついで、この積層体を液流型染色機に投入して80°Cの湯水中において40分間処理して、ウレタン樹脂皮膜に含まれる無水硫酸ナトリウムを抽出して除去した。ついで、これをタンブラー型乾燥機を使用して、100°Cで30分間乾燥し、さらに120°Cで仕上げセットを行って、合成皮革を得た。得られた合成皮革は柔軟で立体感に優れ、濃い黒色であり、艶が消え、商品価値の高いものであった。また、得られた合成皮革の電子顕微鏡観察したところ、無水硫酸ナトリウムが抽出されたことによつて、ウレタン樹脂皮膜の主に凸部に微細凹凸が観察さ

れ、ウレタン樹脂皮膜の断面には孔径 $15 \mu\text{m}$ 以下の孔が多数観察された。また、実施例 1 と同様に、上述した評価方法で評価した結果を表 3 に示す。

* [0060]

[表 3]

*

	無水硫酸ナトリウムの抽出前	無水硫酸ナトリウムの抽出後
色濃度		
L	23.72	19.25
a	-0.01	-0.05
b	0.26	0.06
色差 ΔE		4.47
光沢度	3.9	0.8
表面凹凸の高低差	55 μm	125 μm
外観品位	扁平でふくらみがなく、硬く、色も淡い	立体感に優れ、柔軟で色が濃く、艶が消えて、高い品位

【0061】

【発明の効果】以上説明したように本発明の合成皮革によれば、基材布帛の少なくとも片面側に、凹部と凸部からなる凹凸を表面に有するウレタン樹脂皮膜が積層し、少なくとも前記凸部には、前記凹凸よりも微細な凹凸が形成されているとともに、前記ウレタン樹脂皮膜は、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の孔径の多数の微細な孔を有する多孔質構造である。したがって、卓越した立体感、ボリューム感が発現するとともに、その表面は、優れた艶消し効果、濃色効果を兼ね備え、高級感があり商品価値が高い。また、このような優れた合成皮革は、表面に凹凸が形成された離型基材を使用するとともに、無水硫酸ナトリウムなど、水に容易に溶解する無機微粒子を使用する本発明の方法によって製造でき、得られた合成皮革のウレタン樹脂皮膜は、凹部と凸部の高低差が大きく立体感、ボリューム感を有するうえ、濃色効果、艶消し効果に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の合成皮革の一例を概念的に示す断面図である。

【図 2】 本発明の合成皮革の他の一例を概念的に示す断面図である。

※【図 3】 本発明の合成皮革の製造工程において、無機微粒子を水抽出する前の状態の積層体の一例について、その断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図 4】 図 3 の積層体から無機微粒子を水抽出して得られた本発明の合成皮革の断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図 5】 実施例 1 の合成皮革の製造工程において、無機微粒子を水抽出する前の状態の積層体の断面高さを示すグラフである。

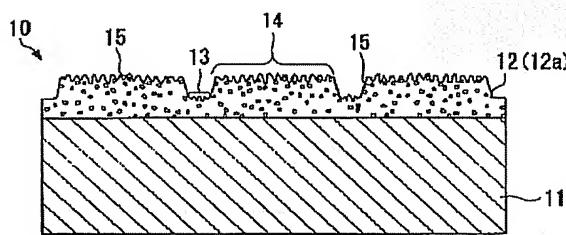
【図 6】 実施例 1 の合成皮革の製造工程において、積層体から無機微粒子を水抽出して得られた合成皮革の断面高さを示すグラフである。

【符号の説明】

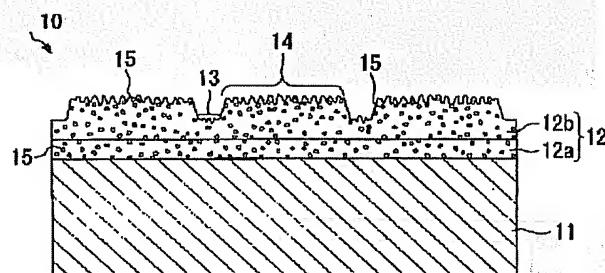
10	合成皮革
11	基材布帛
12	ウレタン樹脂皮膜
12a	架橋型ウレタン樹脂層
12b	非架橋型ウレタン樹脂層
13	凹部
14	凸部
15	孔

※

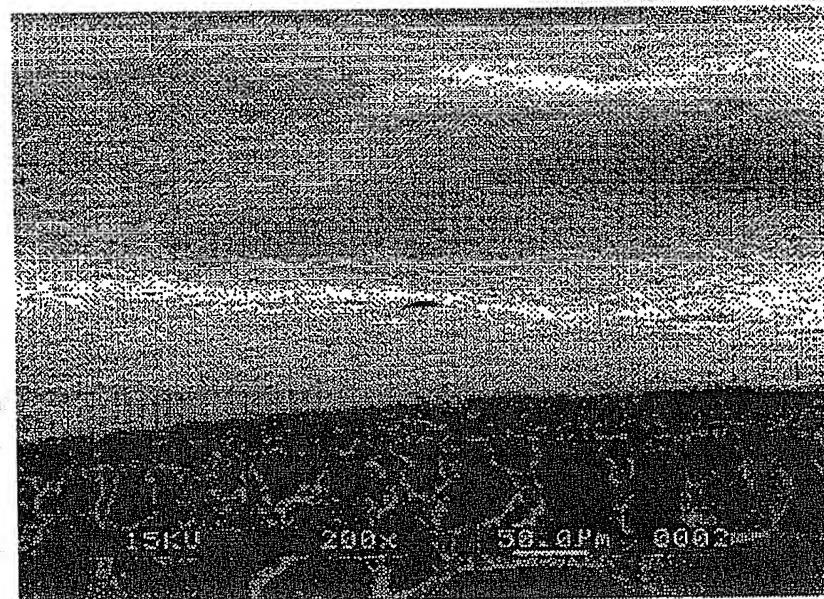
【図 1】



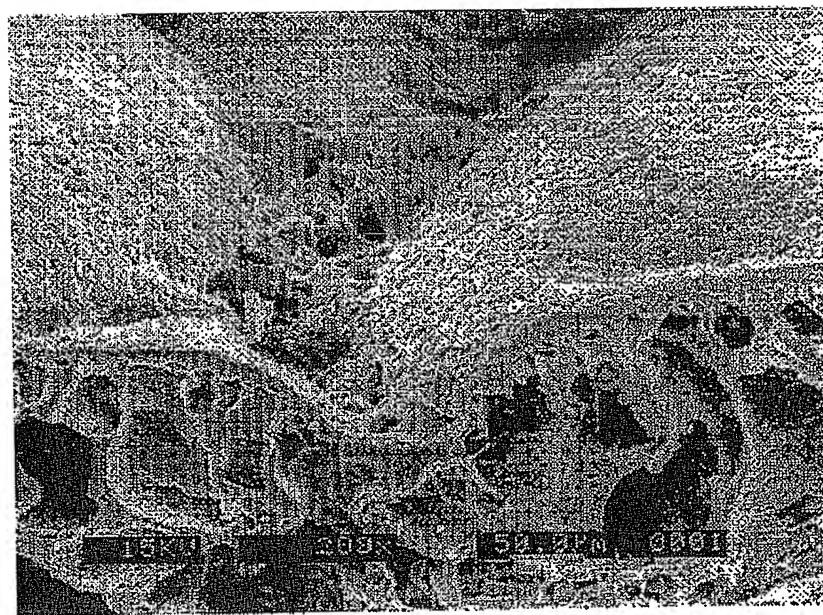
【図 2】



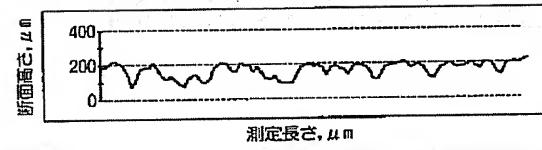
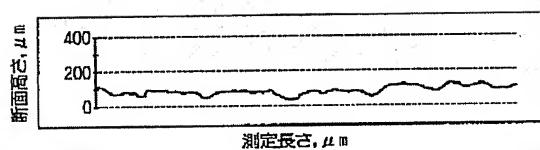
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F055 AA01 BA12 CA07 DA02 EA02
EA22 FA15 FA40 GA02 GA13
GA36 HA19